

Developments of Heteroquinones and Heteroquinone-Derived Calix[4]areneType Host Compounds

著者	郡司 敦
号	40
学位授与番号	1536
URL	http://hdl.handle.net/10097/38448

氏名・（本籍）	ぐん じ あつし 郡 司 敦
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	理 博 第 1 5 3 6 号
学位授与年月日	平 成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学第二専攻
学 位 論 文 題 目	Developments of Heteroquinones and Heteroquinone-Derived Calix[4]arene Type Host Compounds（ヘテロキノン類及びカリックス[4]アレーンヘテロキノン系ホスト化合物の開発）
論文審査委員	（主査）教 授 吉 藤 正 明 教 授 宮 仕 勉，教 授 吉 良 満 夫 講 師 高 橋 かず子

論 文 目 次

Chapter 1. General Introduction

Chapter 2. Developments of Heteroquinones

Chapter 3. Developments of Heteroquinone-Derived Calix[4]arene Type Host Compounds

論 文 内 容 要 旨

第一章 緒論

p-ベンゾキノン類は可逆な一電子二段階還元反応をする電子受容体であり、このプロセスを利用して今日の有機電子移動反応の基礎が確立されたと言ってもよい程、重要な化合物群である。現在では、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）やジシアノキノンジイミン（DCNQI）のような安定な開殻構造からなる有機伝導体や、また光電子移動系や人工光合成系に応用されたり、さらに、情報記録媒体やエネルギー変換系に応用されたりして、基礎と応用の両面から盛んに研究が進められている。このような背景の中で、当研究室ではヘテロ五員環骨格を含む新しいタイプのキノンを開発し、これらヘテロキノン類の研究を積極的に行ってきた。ヘテロターフェノキノン 1a, 1b 及び 4 は安定であり、一電子二段階の還元反応と可逆な酸化反応も行う両性多段階酸化還元系であり、安定な開殻構造分子種を与えるなど拡張型ベンゾキノノイド誘導体では見られない優れた性質を示す。さらに可視部に強い吸収を有し、新規な色素でもある。著者は博士課程前期課程において 2a, 2b 及び 5 や、重カルコゲン原子を有するセレン同族体 3a, 3b 及び 6 を合成し、構造や電気化学的性質やスペクトルの性質を解明した。しかし、窒素原子を含むヘテロキノン類は未知であり、さらに高度拡張型であるヘテロクォーターフェノキノン類の構造解析も未確定であった。そこで著者は一連の含窒素ヘテロキノン類 7a, 7b 及び 8 を開発し、すでに著者が開発した化合物と併せて解析してヘテロター及びヘテロクォーターフェノキノンの化学の全体像を解明する目的で第二章に述べる研究を行った。

一方、このように個々のヘテロキノンの物性が解明されるに伴い、このヘテロキノンの利点を応用し新しい機能性化合物や超分子を開発することが、ヘテロキン系の更なる発展のための課題となってきた。そこで著者は有機合成手段を駆使してヘテロキノンを機能化することに目を向けた。環状化合物であるカリックス[4]アレーンは合成化学的にも修飾が容易であり、近年、ホスト-ゲストの化学の分野で活発に研究が進められ、特にイオンセンサー機能を有するカリックス[4]アレーン類は注目を集めている。ごく最近、ベンゾキノンが組み込まれたカリックス[4]アレーンは電気化学的に、また色素分子が組み込まれたカリックス[4]アレーンは光学的に各々、アルカリ金属イオンを認識することもわかってきた。そこで著者は長波長領域に強い吸収を示し、かつ安定なラジカルアニオンと安定なラジカルカチオンを共に与えるヘテロキン類をカリックス[4]アレーン系骨格に組込めば、一つの分子でありながら電気化学的のみならず光学的にもアルカリ金属イオンを認識できる点で概念的に新しいカリックス[4]アレーン系新規機能性分子が構築できると考え、第三章で述べる研究を行った。

第二章 ヘテロキン類の開発

第二章では、まず *N*-メチルピロール環を有する 7a 及び 7b を合成し、1a-3a 及び 1b-3b と比較してヘテロターフェノキン類におけるヘテロ原子の効果を明らかにした。*N*-メチルピロール体 7b はカルコゲン体 1b-3b よりも大きく長波長シフトし、著しく低い酸化電位を示し、電子供与性が高いことが明らかになった。7a 及び 7b の還元電位は 1b-3b と大差がないので結果として 7a 及び 7b は高い両性度を示した。クォーターフェノキン類においても同様な傾向が見られた。8 は 4-6 に較べて 149-165nm も長波長シフトしており、酸化電位が著しく低下し、 $E^{\text{red}} = 0.94 \text{ V}$ の高い両性度を示した。このような 7a, 7b や 8 の性質は、*N*-メチルピロールがチオフェン、フラン、セレンフェンよりも低いイオン化ポテンシャルを持つために発現していると考えられる。このことは 7b では窒素原子の孤立電子対が環状 π 電子系にかなり組み込まれていることから支持される。ヘテロクォーターフェノキン類 4-6 は溶液中、室温付近において、中央の渡環結合で回転が起きているが、 -40°C では *trans-cis* の混合物として存在している。しかし *N*-メチルピロール体 8 では *trans* 体のみが観測され、*cis* 体は検出されなかった。5 は X 線結晶構造解析より、*O-cis* 配置を取っていることがわかった。さらに結晶構造では分子は強く二量体化しており、二分子間には強い双極子-双極子相互作用があり、このために *cis* 体が安定化していると考えられる。5 は、初めての *O-cis*-2,2'-ビフリル誘導体の例である。対照的にビチエノキノイド型 4 は結晶状態で *S-trans* 配置を取る。5 及び 4 の平面性は非常に良い。5 と 4 の X 線結晶構造解析はクォーターフェノキン類における初めての構造解析例である。これらヘテロキン類が両性化合物であることを、さらに確実に証明するために、1b, 3b, 7b, 4-6 及び 8 をトリス (4-ブromoフェニル) アミニウムヘキサクロロアンチモナートで化学的に一電子酸化したところ、 $[1b]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$, $[3b]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$, $[7b]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$, $[4]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$, $[5]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$, $[6]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$ 及び $[8]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$ 等のカチオンラジカル塩を固体として単離することができた。元素分析から求めた組成比はほぼ 1:1 で完全電荷移動型であった。 $[6]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$ の ESR スペクトルで 2.010 の大きな g 値が観測され、不対電子はセレン原子上に多く存在していることがわかり、中央ヘテロ原子がカチオンラジカルを安定化する上で重要であることを証明することができた。また、 $[1b]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$, $[4]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$ 及び $[6]^+\cdot\text{SbCl}_6^-$ は $1.0-2.7 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の電気伝導度を示した。この値は決して高い値ではないが、分子間硫黄及びセレン接触による伝導カラムが形成されていることは確実である。

以上、本章ではヘテロ原子の違いにより、ヘテロキン類の電子構造や、分子及び結晶構造が大きく変化することを見い出すと共にヘテロキノンの全体像を明らかにすることができた。これらは今後、新規キノン類や新規電子受容体の分子設計に有用な指針を与えるものである。

第三章 カリックス[4]アレーンヘテロキノン系ホスト化合物の開発

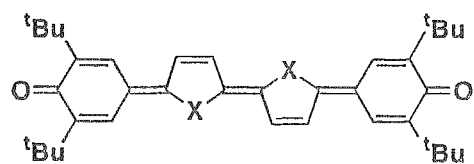
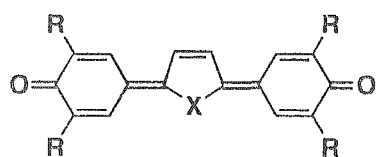
著者は先ずカリックス[4]アレーンのパラヨード体の合成法を開発し、これらに対してパラジウム触媒反応を応用することによりヘテロターフェノキノンがカリックス[4]アレーン骨格に組み込まれた4種の化合物9-12を比較的高収率に合成した。トリプロピル体9はparital cone配座が安定であることがX線構造解析より分かった。最近カリックス[4]アレーンのローワーリム部にクラウン鎖を導入してアルカリ金属イオンに対する包接能力を高めることが報告されているので、10、11及び12には高いイオン取り込み能力が期待される。11及び12はチオフェン環の硫黄の向きに関するsyn体とanti体の1:1混合物であるが、分離せずに物性を測定した。

先ずUV 滴定法で9-12のNa⁺とK⁺イオンに対する会合定数を求めた。クラウン-4体10及び11はK⁺イオンに対する高いNa⁺イオン選択性を示した($Na^+/K^+ \sim 10^2$)。これに対しクラウン-5体12はNa⁺イオン及びK⁺イオンと共に強く会合し($K \sim 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)、選択性は乏しかった。トリプロピル体9のNa⁺イオンの会合定数($K < \sim 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)はクラウン体より 10^3 倍小さい。Na⁺イオン包接に伴う最長波長部のシフトはビスキノン11で特に大きく、39nmの長波長シフトが観測された。この長波長シフトはK⁺イオンの添加ではほとんど観測されなかった。モノキノン10のNa⁺イオン包接に伴う長波長シフトは小さいので、11の大きな長波長シフトはローワーリム部に取り込まれたNa⁺イオンとヘテロキノンのカルボニル基とのイオン-双極子相互作用を媒体として二つのキノン分子が電子的に相互作用し、弱く共役していると考えられる。クラウン-5体のビスキノン12においてはNa⁺イオンの添加でも、またK⁺イオンの添加でも共に大きな長波長シフト(38nm)が観測されたことから12においても二つのキノン間に同様の相互作用がある。以上のことから10、11及び12はクロモジェニックなイオンセンサーであり特に11は高いNa⁺イオン選択性を示すことがわかった。

次に9-12についてアルカリ金属イオンの取り込みを電気化学的に読み取る能力を調べた。モノキノン10はNa⁺イオンの包接により還元電位が0.25 Vと大きく陽極シフトした。UV 滴定法では小さい会合定数を示したトリプロピル体9はNa⁺イオンが存在すると還元電位が0.20 Vと大きく陽極シフトした。このことからラジカルアニオンになると中性よりも会合定数が著しく増加することがわかった。これはアニオンラジカルの負電荷がNa⁺イオンと強く静電相互作用するため、Na⁺錯体が熱力学的に安定化するためである。さらに興味深いことに中性でNa⁺イオンを殆ど包接しない9の酸化電位はNa⁺イオンを共存させても殆ど変化しない。このことはカチオンラジカル状態ではアルカリ金属包接能力は増加しないことを示している。これに反してクラウン-4鎖を有する10ではNa⁺イオン存在下で酸化電位が0.16 V程陽極シフトする。これはクラウン-4鎖が強固にNa⁺イオンを取り込むため、このクラウン中に取り込まれたNa⁺イオンとヘテロキノンのカチオンラジカルが不安定な相互作用を余儀なくされるためである。ビスヘテロキノン型クラウン-4体である11及び12の還元電位もアルカリ金属イオンが存在すると陽極シフトした。しかし、クラウン-4体11ではK⁺よりNa⁺イオン添加の方が還元電位の陽極シフトが大きかった。これに対して、クラウン-5体12ではK⁺とNa⁺イオン添加による陽極シフトの差はあまりない。この事実はUV法で求めたクラウン-4体11のNa⁺イオン選択性が電気化学的にもはっきり識別できることを示している。さらにNa⁺錯体の酸化電位の陽極シフトはクラウン-4体11の方がクラウン-5体12より著しく大きい。これは11のクラウンキャビティーが12に比べて小さいために、11ではNa⁺イオンとキノンカルボニル間の距離が短く、より大きな不安定相互作用を余儀なくされるためと考察される。このように還元電位の他に酸化電位を使って読み取りチャンネルを増やすと、より詳細な金属イオンの情報を知ることができる。

以上の結果より、11と12は光学的にも電気化学的にもアルカリ金属イオンを認識し、特に11はK⁺イオンに対する高いNa⁺イオン選択性を示すことが明らかとなった。さらにクラウン体10、11及び12ではヘ

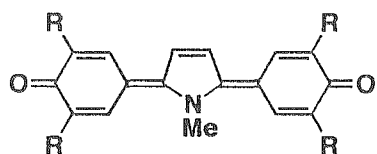
テロキノンを中性、酸化、及び還元状態と変化させることにより、クラウン部に結合している金属イオンに関する詳しい情報をマルチチャンネル型読み取り方式で読み取ることができることも分かった。これは今後、新しいイオンセンシング系の開発に応用が期待できる。



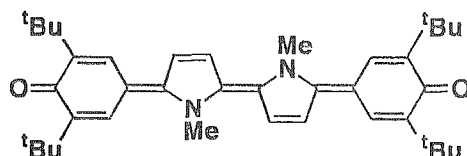
R = Me; 1a: X = S, 2a: X = O, 3a: X = Se

4: X = S, 5: X = O, 6: X = Se

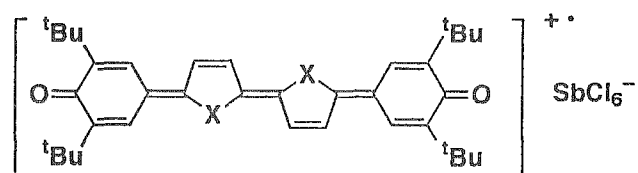
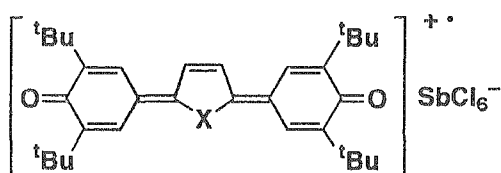
R = ^tBu; 1b: X = S, 2b: X = O, 3b: X = Se



7a: R = Me 7b: R = ^tBu



8



[1b]⁺SbCl₆⁻: X = S

[4]⁺SbCl₆⁻: X = S

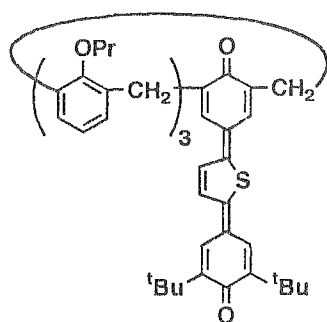
[5]⁺SbCl₆⁻: X = O

[3b]⁺SbCl₆⁻: X = Se

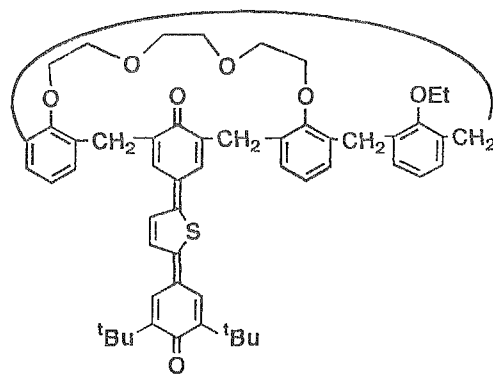
[6]⁺SbCl₆⁻: X = Se

[8]⁺SbCl₆⁻: X = NMe

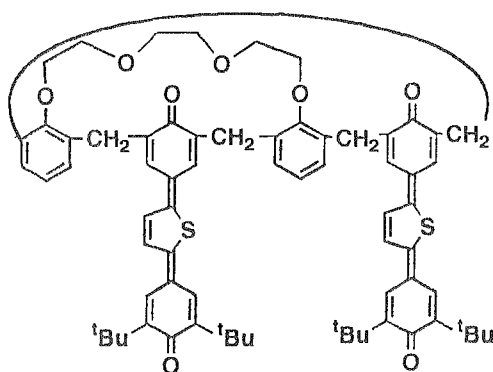
[7b]⁺SbCl₆⁻: X = NMe



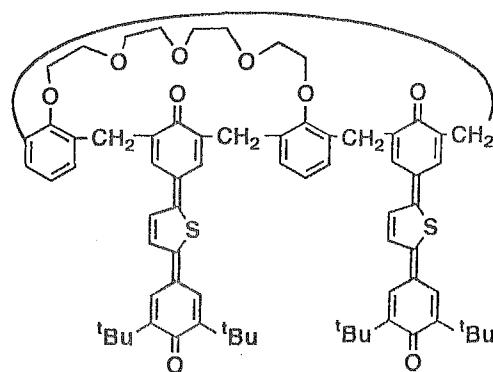
9



10



11



12

論文審査の結果の要旨

p-ベンゾキノンは可逆な一電子二段階還元反応をする電子受容体であり、有機電子移動反応の重要な基本化合物の一つである。郡司 敦は、そのヘテロ五員環拡張型であるフラン、チオフェン、セレンフェン、さらにはピロールを含む、ヘテロターフェノキノン、および、ヘテロクォーターフェノキノンの合成を試み、その構造や電気化学的性質やスペクトルの性質を解明した。また、拡張型ベンゾキノノイド誘導体との比較検討の結果から、それらが両性多段階酸化還元系であり、安定な開殻構造分子種を与えるなど優れた性質をもつことを明らかにした。さらに、可視部に強い吸収を有し、新規な色素としても応用可能な化合物でもあることを見出し、中央ヘテロ環のヘテロ原子の違いにより、ヘテロキノン類の電子構造や、分子及び結晶構造が大きく変化することを見出した。

一方、ホスト-ゲストの化学の分野では、特にイオンセンサー機能を有するカリックス[4]アレーン類は注目を集めている。そこで長波長領域に強い吸収を示し、かつ安定なラジカルアニオンと安定なラジカルカチオンを共に与えるヘテロキノン類をカリックス[4]アレーン系骨格に組込めば、一つの分子でありながら電気化学的のみならず光学的にもアルカリ金属イオンを認識できる点で、概念的に新しいカリックス[4]アレーン系新規機能性分子が構築できると考え、数種のカリックス[4]アレーンヘテロキノン系ホスト化合物の合成の検討を行った。その結果、光学的にも電気化学的にもアルカリ金属イオンを認識し、カリウムイオンに対する高いナトリウムイオン選択性を示す化合物を合成することに成功した。さらにクラウン部に結合している金属イオンに関する詳しい情報をマルチチャンネル型方式で読み取ることができることも見出した。この系は今後、新しいイオンセンシング系の開発に 응용が期待でき、新規キノン類や新規電子受容体の分子設計に有用な指針を与えるものである。

以上の研究成果は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、郡司 敦提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。